

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-094802

(43)Date of publication of application : 09.04.1999

(51)Int.Cl.

G01N 27/68

G01N 27/62

G01N 27/70

H01J 49/12

(21)Application number : 09-250884

(71)Applicant : DAIDO STEEL CO LTD

(22)Date of filing : 16.09.1997

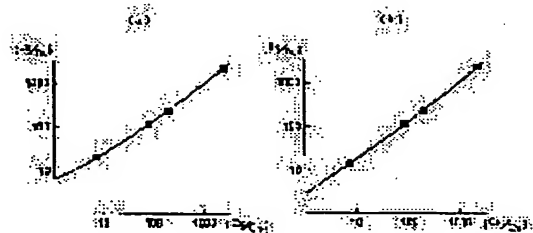
(72)Inventor : SAKA TAKASHI
INOUE MIKA

(54) GLOW-DISCHARGE MASS SPECTROMETRY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a glow-discharge mass spectrometry in which an analyzed value which is more precise than that in the conventional cases can be obtained by a technique which is different from that in the conventional cases.

SOLUTION: Glow-discharge mass spectrometry is performed to a sample in which high-purity Fe as a reference material is used as a matrix and which contains Al in a trace amount (certified) as an analyzed material. On the basis of a measured ion current intensity ratio and on the basis of a certified Al/Fe existence ratio, a correlation between both is approximated by an approximation expression by using the method of least squares. By the approximation expression, respective observation points are approximated with higher accuracy than a case in which they are approximated by a straight line passing the origin. When the analyzed material and the reference material are combined identically, an analyzed value whose reliability is higher than that in the conventional cases is obtained when the Al/Fe existence ratio is found on the basis of the approximation expression.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-94802

(43)公開日 平成11年(1999)4月9日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	FI	
G 0 1 N 27/68		G 0 1 N 27/68	Z
27/62		27/62	B
27/70		27/70	
H 0 1 J 49/12		H 0 1 J 49/12	

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全6頁)

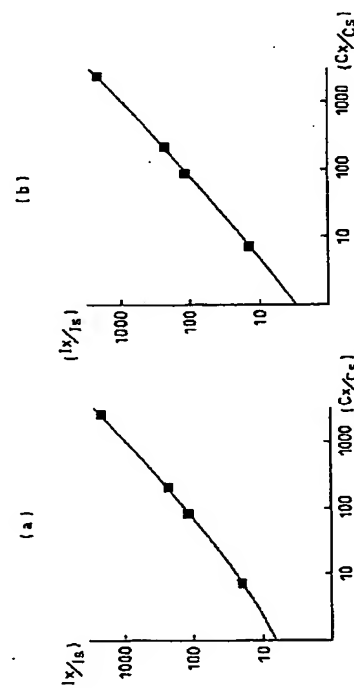
(21)出願番号	特願平9-250884	(71)出願人	000003713 大同特殊鋼株式会社 愛知県名古屋市中区錦一丁目11番18号
(22)出願日	平成9年(1997)9月16日	(72)発明者	坂 貴 愛知県名古屋市長区鳴海町字片平20番地の37
		(72)発明者	井上 美香 三重県桑名郡長島町松ヶ島700番地の141
		(74)代理人	弁理士 足立 勉 (外1名)

(54)【発明の名称】 グロー放電質量分析法

(57)【要約】

【課題】 従来とは異なる手法で、従来以上に正確な分析値を得ることのできるグロー放電質量分析法を提供すること。

【解決手段】 リファレンス物質となる高純度Feをマトリクスとし、分析対象物質として微量(認証済み)のAlを含有する試料について、グロー放電質量分析を行った。測定したイオン電流強度比と認証済みのAl/Fe存在比から、両者の相関を最小二乗法により二次式で近似した。この近似式は、原点を通る直線で近似した場合よりも精度よく各観測点を近似しており、分析対象物質およびリファレンス物質が同じ組み合わせになっている場合は、この近似式に基づいてAl/Fe存在比を求める方が、従来よりも信頼性の高い分析値を得られると考えられる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 分析対象物質およびリファレンス物質を含有してなる試料を陰極として、放電ガス中において陽極との間にグロー放電を起こすことにより、前記試料をスパッタ、イオン化するとともに、生成したイオンを特定のイオン種毎にふるい分けて、前記分析対象物質およびリファレンス物質に相当するイオンのイオン電流強度を測定し、該測定されたイオン電流強度に基づいて、前記分析対象物質の前記リファレンス物質に対する存在比を分析するグロー放電質量分析法において、

複数の試料であり、前記分析対象物質および前記リファレンス物質として含まれる物質が各試料とも同一で、前記分析対象物質の前記リファレンス物質に対する存在比が各試料毎に異なり、該存在比が各試料ともあらかじめ認証されている基準試料を、それぞれ前記陰極に用いて前記イオン電流強度を測定し、該測定されたイオン電流強度から算出される前記分析対象物質の前記リファレンス物質に対するイオン電流強度比と、前記あらかじめ認証されている前記分析対象物質の前記リファレンス物質に対する存在比との相関を求め、

一方、前記分析対象物質および前記リファレンス物質として含まれる物質が前記基準試料と同一で、前記分析対象物質の前記リファレンス物質に対する存在比を分析すべき未分析試料を、前記陰極に用いて前記イオン電流強度を測定し、

該測定されたイオン電流強度から算出される前記分析対象物質の前記リファレンス物質に対するイオン電流強度比について、前記相関が成立するように、該未分析試料における前記分析対象物質の前記リファレンス物質に対する存在比を決定することを特徴とするグロー放電質量分析法。

【請求項2】 請求項1記載のグロー放電質量分析法において、

前記分析対象物質が、Al, Si, Ti, Mn, Cu, As, Zn, Moのいずれかであることを特徴とするグロー放電質量分析法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、グロー放電質量分析法に関する。

【0002】

【従来の技術】グロー放電質量分析法(Glow Discharge Mass Spectrometry; 以下、GDMSともいう)は、グロー放電により試料をスパッタ、イオン化して取り出す固体質量分析法であり、安定したイオン源が得られることより、微量分析法として広く活用されている。

【0003】GDMSでは、一般に、試料中に含まれる物質(正確には原子または分子)の中から、分析対象物質とリファレンス物質を選び、グロー放電質量分析装置

を使って、分析対象物質およびリファレンス物質についてのイオン電流強度を測定し、測定したイオン電流強度比に相対感度係数(Relative Sensitivity Factor; 以下、RSFともいう)と呼ばれる補正係数を乗ずることによって、イオン電流強度比を分析対象物質のリファレンス物質に対する存在比に換算している。

【0004】この存在比は、直接的には、分析対象物質およびリファレンス物質という2成分の存在量の比であるが、1つのリファレンス物質を基準として、複数の分析対象物質のそれぞれについて、リファレンス物質に対する存在比を算出すれば、多成分についての存在比を求めることも可能である。また、多成分の存在比が判明すれば、ある分析対象物質の試料全体に対する存在比などを算出することもできる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記RSFは、種々の物質に関して各物質毎に定められた推奨値が、グロー放電質量分析装置の製造元から提供されており、従来は、その推奨値を用いて、イオン電流強度比を分析対象物質のリファレンス物質に対する存在比に換算していた。また、分析対象物質のリファレンス物質に対する存在比が認証されている試料を用いて、グロー放電質量分析装置で分析対象物質およびリファレンス物質についてのイオン電流強度を測定すれば、上記認証されている存在比と測定したイオン電流強度比との関係から、RSFを逆算することもできた。

【0006】しかしながら、発明者らは、測定したイオン電流強度比に上記のようなRSFを乗じるという従来の手法では、必ずしも正確な分析値を得ることができないことを確認した。すなわち、発明者らが種々の条件で実験を重ねたところ、ある種の分析対象物質およびリファレンス物質を含有する試料については、推奨値とされるRSFを用いて分析対象物質のリファレンス物質に対する存在比(分析値)を算出しても、実際の存在比(認証値)からかけ離れた値になるという問題が発生した。

【0007】そこで、この試料について測定したイオン電流強度比と認証されている存在比との関係からRSFを逆算することにより、実測に基づく算出値と上記認証値とが一致するようなRSFを算出してみた。しかし、この逆算して得たRSFは、上記の特定の試料について妥当なRSFになっているに過ぎず、分析対象物質およびリファレンス物質の存在比(認証値)が異なる別の試料に適用すると、結局は、認証値に一致する値を正確に算出することはできなかった。

【0008】本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、その目的は、従来とは異なる手法で、従来以上に正確な分析値を得ることのできるグロー放電質量分析法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段、および発明の効果】上述

の目的を達成するために、本発明は、分析対象物質およびリファレンス物質を含有してなる試料を陰極として、放電ガス中において陽極との間にグロー放電を起こすことにより、前記試料をスパッタ、イオン化するとともに、生成したイオンを特定のイオン種毎にふるい分け、前記分析対象物質およびリファレンス物質に相当するイオンのイオン電流強度を測定し、該測定されたイオン電流強度に基づいて、前記分析対象物質の前記リファレンス物質に対する存在比を分析するグロー放電質量分析法において、複数の試料であり、前記分析対象物質および前記リファレンス物質として含まれる物質が各試料とも同一で、前記分析対象物質の前記リファレンス物質に対する存在比が各試料毎に異なり、該存在比が各試料ともあらかじめ認証されている基準試料を、それぞれ前記陰極に用いて前記イオン電流強度を測定し、該測定されたイオン電流強度から算出される前記分析対象物質の前記リファレンス物質に対するイオン電流強度比と、前記あらかじめ認証されている前記分析対象物質の前記リファレンス物質に対する存在比との相関を求め、一方、前記分析対象物質および前記リファレンス物質として含まれる物質が前記基準試料と同一で、前記分析対象物質の前記リファレンス物質に対する存在比を分析すべき未分析試料を、前記陰極に用いて前記イオン電流強度を測定し、該測定されたイオン電流強度から算出される前記分析対象物質の前記リファレンス物質に対するイオン電流強度比について、前記相関が成立するように、該未分析試料における前記分析対象物質の前記リファレンス物質に対する存在比を決定することを特徴とする。

【0010】本発明は、発明者らが、鋭意検討を重ねた結果、分析対象物質およびリファレンス物質についてのイオン電流強度比と存在比との間には、特定の相関があるものの、イオン電流強度比を存在比と正比例の関係にある量として測定することはきわめて難しいこと、そのようなイオン電流強度比をRSFを比例定数とする正比例の関係で存在比に換算しても大きな誤差が生ずることを確認し、さらに検討を重ねた結果、いくつかの試料を実際に分析することによって上記特定の相関を、近似式ないしグラフ等で表すことは可能であり、そのような近似式ないしグラフに基づいて分析対象物質の含有率を決定すれば、従来よりも正確に含有率を求め得るとの結論に至り、完成されたものである。

【0011】本発明においては、まず、複数の基準試料を使って、ある分析対象物質およびリファレンス物質についてのイオン電流強度比と存在比との相関を特定する。ここで、この相関は、従来、RSFを比例定数とする正比例の相関になっていると考えられていたものである。しかし、実際に測定を繰り返して見ると、ある種の分析対象物質については、正比例とは異なる相関が現れた。特定の物質について、このような相関が現れる理由は定かではないが、すべての物質に見受けられる傾向で

はないことを勘案すれば、特定の物質のある種の挙動が測定機器に何らかの影響を与え、その影響が最終的な測定結果にまで及んでいると考えられ、いずれにせよ結果としては、比例定数であるRSFをいかに選定しようとも、この相関を正しく近似することは困難である。

【0012】但し、ある種の相関は見受けられるので、本発明では、複数の基準試料を実際に測定して、上記相関を求めることにした。このようにすれば、正比例の相関が現れる場合はもちろんのこと、正比例の相関が現れない場合にも、イオン電流強度比と存在比とのより正確な相関を、近似式またはグラフとして得ることができる。

【0013】なお、この相関をより正確に求めるには、より多数の基準試料がある方が望ましいが、最低条件としては、直線近似する場合で2つ、二次曲線近似する場合でも3点あれば近似は可能であり、これでも従来より改善された分析値を得ることができる。また、基準試料の測定点を近似する近似曲線ないし近似直線を求めるに当たっては、通常は、最小二乗法などによって最も確からしい近似式を求めればよいが、基準試料の測定点をグラフ上にプロットして、直接グラフ上に作図して近似曲線ないし近似直線を描くような方法でもよい。

【0014】一方、未分析試料についても、分析対象物質およびリファレンス物質のイオン電流強度比が測定される。そして、ここで測定されたイオン電流強度比について、先に説明した手法で策定された相関が成立するように、未分析試料における分析対象物質のリファレンス物質に対する存在比を決定する。より具体的には、上記相関として近似式を求めていれば、その近似式を使って存在比を算出すればよい。また、上記相関としてグラフを求めていれば、そのグラフから存在比を読み取ればよい。これにより、未分析試料における分析対象物質のリファレンス物質に対する存在比が、従来よりも正確に決定され、このデータを以後の各種解析に供することができるようになる。

【0015】なお、本発明において、基準試料の測定と未分析試料の測定は、いずれを先行して実施してもよい。また、基準試料に含ませる分析対象物質およびリファレンス物質は、未分析試料の成分に合わせて調製されるべきものであるが、未分析試料の成分自体が判明していない場合は、本発明を実施するのに先立ち、常法にしたがってあらかじめ定性分析を行っておくことはもちろんである。

【0016】また、本発明のグロー放電質量分析法において、分析対象物質およびリファレンス物質に関する制限は特にないが、発明者らの知見によれば、分析対象物質が、Al, Si, Ti, Mn, Cu, As, Zn, Moのいずれかであると、従来の方法では実測により得られる存在比の信頼性が、きわめて低くなる傾向が見受けられた。したがって、これらの分析対象物質の存在比を

分析する際に、本発明の方法で存在比を算出することにより、測定結果の信頼性を、従来よりも格段に高めることができるようになる。

【0017】

【発明の実施の形態】次に、本発明の実施形態について一例を挙げて説明する。実施形態として示すGDMSにおいては、市販のグロー放電質量分析装置（製品名：VG9000、F.I.Elemental Analysis社製）を使用し、イオン電流強度の測定を行った。

【0018】試料としては、リファレンス物質となる高純度Feをマトリクスとし、分析対象物質として微量のAlを含有する8試料（以下、試料1～試料8という）を用意した。各試料は、試料1～4がピン状試料（2mm×2mm×20mmの角柱状）、試料5～8が平板状試料（直径25mm×厚さ10mmの円板状）である。また、各試料はあらかじめAlのFeに対する存在比が厳密に調製されたもので、各試料のAl認証値は、7ppm（試料1, 5）、80ppm（試料2, 6）、210ppm（試料3, 7）、2400ppm（試料4, 8）の4種類となっている。

【0019】グロー放電の条件は、ピン状試料の場合、放電電流2.0mA、放電電圧0.9kVであり、平板状試料の場合、放電電流2.5mA、放電電圧0.8kVで、定電流モードを用いた。放電電圧の設定は、導入する超高純度Arガス（99.9999%以上）のガス圧を調整して行った。加速電圧は7.8kVである。

【0020】イオン電流強度の測定は、イオン電流が小*

*さい場合（ $10^{-13} \sim 10^{-12}$ A）にはデイリーフォトマルチプライヤーを、大きい場合（ $10^{-13} \sim 10^{-9}$ A）にはファラデーカップを用いて行った。両検出器の感度は、あらかじめ純Ti試料の弱い ^{47}Ti のピークの強度を両検出器を併せ用いて測定し、校正した。1スキンのスキャンポイントは60ch、スキンステップ毎の電圧変化は0.186Vであり、各スキャンポイントでの積分時間をファラデーカップの場合は160msec/ch、デイリーフォトマルチプライヤーの場合は200msec/chに設定した。幅25μmのディファイニングスリットを使用し、質量分解能（5% Valley: M/ΔM）が4000以上になるようにイオンビームを調整した。測定値は5回の連続繰り返し測定での平均値を用いた。

【0021】以上のような条件下で、各試料について分析対象物質のイオン電流強度 I_x とリファレンス物質のイオン電流強度 I_r をそれぞれ測定し、イオン電流強度比（ I_x / Abd_x ）/（ I_r / Abd_r ）を算出した。ここで、 Abd_x 、 Abd_r は、それぞれ ^{27}Al 、 ^{56}Fe の自然存在比で、 $\text{Abd}_x = 1$ 、 $\text{Abd}_r = 0.9172$ の各値を用いた。このような Abd_x 、 Abd_r による補正を加えることで、ある特定の同位体について測定されたイオン電流強度を、すべての同位体について測定した場合に相当するイオン電流強度に換算することができる。この結果を、表1にまとめて示す。

【0022】

【表1】

試料	形状	Al認証値 (ppm)	イオン電流強度比(ppm)
1	ピン	7	19.46
2	ピン	80	114.9
3	ピン	210	218.5
4	ピン	2400	2082.2
5	平板	7	14.05
6	平板	80	112.7
7	平板	210	227.0
8	平板	2400	2128.8

【0023】また、横軸xにAlのFeに対する存在比 C_x / C_r （すなわち、上記Al認証値）を、縦軸yにイオン電流強度比（ I_x / Abd_x ）/（ I_r / Abd_r ）をとった両対数グラフ（横軸、縦軸とも単位はppm）に、各試料の観測点をプロットすると、図1(a)、同図(b)に示すグラフが得られる。このグラフから明らかなように、各試料の観測点には、正比例となる相関はないものの、二次曲線ないし直線で近似可能な相関が見受けられる。

【0024】そこで、これら試料1～4の4観測点、および試料5～8の4観測点のそれぞれを近似する最も確

からしい2次式を、最小二乗法によって求めた。その結果、それぞれ下記数式1、2を得ることができた。なお、下記数式1、2における変数x、yには、ppmを単位とする値が入る（後述の数式3～6も同様）。

【0025】

【数1】

$$\log(y) = 0.0665(\log(x))^2 + 0.516(\log(x)) + 0.810$$

【0026】

【数2】

$$\log(y) = 0.0217(\log(x))^2 + 0.765(\log(x)) + 0.490$$

そして、上記各数式1、2に、観測したイオン電流強度

比を与えて、その分析値 C_x/C を算出した。また、 $\times 2$ にまとめて示す。
 ここで算出した分析値 C_x/C と各試料のA1認証値【0027】
 との相対誤差も併せて算出した。これらの結果を下記表*【表2】

試料	A1認証値 (ppm)	分析値 (ppm)	誤差 (%)
1	7	6.9	-1.4
2	80	86.8	8.5
3	210	194.5	-7.4
4	2400	2426	1.1
5	7	6.9	-1.4
6	80	86.2	7.8
7	210	195.2	-7.0
8	2400	2426	1.1

【0028】上記表2からは、各試料のA1認証値と分析値 C_x/C の誤差が、8.5%以内に収まっていることがわかる。したがって、分析対象物質およびリファレンス物質として同じ成分を含む試料については、その存在比が変わったとしても、上記数式1、2に基づいて、上記表2に示された程度の精度（誤差範囲内）で、分析値を得ることができるものと期待される。

【0029】さらに、上記試料1～4の4観測点、および試料5～8の4観測点のそれぞれを近似する最も確からしい1次式を、最小二乗法によって求めた。その結果、それぞれ下記数式3、4を得ることができた。

※【0030】

$$\text{【数3】 } \log(y) = 0.797(\log(x)) + 0.568$$

【0031】

$$\text{【数4】 } \log(y) = 0.857(\log(x)) + 0.411$$

20 そして、上記各数式3、4に、観測したイオン電流強度比を与えて、その分析値 C_x/C を算出した。また、ここで算出した分析値 C_x/C と各試料のA1認証値との相対誤差も併せて算出した。これらの結果を下記表3にまとめて示す。

【0032】

※【表3】

試料	A1認証値 (ppm)	分析値 (ppm)	誤差 (%)
1	7	8.0	14.3
2	80	74.5	-6.9
3	210	167.0	-20.5
4	2400	2825	17.7
5	7	7.2	2.9
6	80	82.2	2.8
7	210	186.0	-7.0
8	2400	253.4	19.0

【0033】上記表3からは、各試料のA1認証値と分析値 C_x/C の誤差が、20.5%以内に収まっていることがわかる。したがって、分析対象物質およびリファレンス物質として同じ成分を含む試料については、その存在比が変わったとしても、上記数式3、4に基づいて、上記表3に示された程度の精度（誤差範囲内）で、分析値を得ることができるものと期待される。

【0034】なお、参考までに説明すると、従来の手法では、RSFとして特定の定数が存在すると仮定して、イオン電流強度比から存在比を算出していた。これは、図1に示した観測点が、原点を通る直線で近似可能であるとの考えに等しいが、図1から明らかなように、例え

40 ば試料1と試料4のそれぞれの観測点を基準に原点を通る直線を求めれば、その直線の傾きは大きく異なるものとなり、いずれか一方の試料に基づいてRSF（すなわち、グラフ上における直線の傾き）を厳密に求めても、そのRSFを使ったのでは、他方の試料における分析値を正確に算出することは難しいことがわかる。

【0035】より現実的には、複数の観測点からRSFを求めることになると考えられるが、例えば上記試料1～4の4観測点、および試料5～8の4観測点のそれぞれを近似する最も確からしい1次式であって、かつ原点を通る1次式を、最小二乗法によって求めてみると、それぞれ下記数式5、6を得る。

50

【0036】

【数5】 $\log(y) = 1.149(\log(x))$

【0037】

【数6】 $\log(y) = 1.124(\log(x))$

そこで、上記各数式5、6に、観測したイオン電流強度比を与えて、その分析値 C_x/C_s を算出し、ここで算*

*出した分析値 C_x/C_s と各試料のA1認証値との相対誤差も併せて算出してみると、下記表4のような結果を得る。

【0038】

【表4】

試料	A1認証値 (ppm)	分析値 (ppm)	誤差 (%)
1	7	22.4	219
2	80	132.0	65.0
3	210	251.1	19.6
4	2400	2392	-0.31
5	7	15.8	126
6	80	126.7	58.3
7	210	255.2	21.5
8	2400	2393	-0.30

【0039】上記表4からは、各試料のA1認証値と分析値 C_x/C_s の誤差が、最大で219%に達することがわかる。したがって、二次式で近似した上記数式1、2はもちろんのこと、1次式で近似した上記数式3、4に基づいて得た分析値と比べても、その精度の信頼性が低いことがわかる。

【0040】以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明の実施形態については上記のもの以外にも種々の具体的形態が考えられる。例えば、上記実施形態においては、高純度のFeをマトリクスとする試料の分析結果を例示したが、ステンレス鋼のように、マトリクスが複数の%オーダーの成分からなる試料も考えられ、こ

※のような試料についても本発明の分析方法を適用することができる。この場合、通常は、マトリクス中に占める割合が最も多いと考えられる物質をリファレンス物質とし、他の成分すべてについて、リファレンス物質に対する存在比を、本発明の手法で求めればよい。また、特に、従来の手法で存在比を求めても構わないことが明らかかな物質が含まれていれば、当該物質についてのみ、従来の手法で存在比を求めてもよい。

【図面の簡単な説明】

【図1】イオン電流強度比とA1認証値の関係をプロットしたグラフであり、(a)はビン状試料のもの、(b)は平板状試料のものである。

【図1】

